

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C09D107/00

C09D 5/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94108162.1

[45]授权公告日 2000年8月16日

[11]授权公告号 CN 1055485C

[22]申请日 1994.7.22 [24]颁证日 2000.5.18

[21]申请号 94108162.1

[30]优先权

[32]1993.7.22 [33]GB [31]9315156.1

[73]专利权人 帝国化学工业公司

地址 英国英格兰

[72]发明人 P·L·泰勒

[56]参考文献

GB2123692A 1983. 8.10 CO8C19/06

US5034470 1991. 7.23 CO8F8/08

US5157079 1992. 10.20 CO8L7/00

审查员 冯小兵

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨厚昌 田舍人

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 水性涂料组合物及其制备方法和在底物上涂膜的方法

[57]摘要

本发明涉及水性涂料的组合物及其制备方法和在底物上涂膜的方法。所说组合物,其中含有一种环氧化天然橡胶胶乳组分,所说天然橡胶的环氧化程度至少为理论最大值的10%,最高到达理论值的90%,其在组合物的总粘合剂固体中的含量为至少占重量的15%,其玻璃化转变温度为低于20℃。这种涂料组合物的最低成膜温度(MFT)低,所形成的膜坚硬、持久、对底物具有优良的粘附性。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 水性涂料组合物，其中含有一种环氧化天然橡胶胶乳组分，所说天然橡胶的环氧化程度至少为理论最大值的 10%，最高到达理论值的 90%，其在组合物的总粘合剂固体中的含量为至少占重量的 15%，其玻璃化转变温度为低于 20℃。
2. 按照权利要求 1 的组合物，其中环氧化天然橡胶占组合物中总粘合剂固体物总重量的 20% 至 35%。
3. 按照权利要求 1 的组合物，其中环氧化天然橡胶占组合物总粘合剂固体物总粘合剂固体的总重量的至少 25%。
4. 按照权利要求 1 的组合物，其中环氧化天然橡胶的 Tg 低于 0℃。
5. 制备水性涂料组合物的方法，其中包括将按权利要求 1 至 4 中任一项定义的环氧化天然橡胶胶乳与涂料组合物其它组分混合。
6. 在底物上涂膜的方法，其中包括在底物的表面涂上如权利要求 1 至 4 中任一项所要求的水性涂料组合物，让组合物在常温下干燥并且形成一层膜。

说明书

水性涂料组合物及其制备方法和 在底物上涂膜的方法

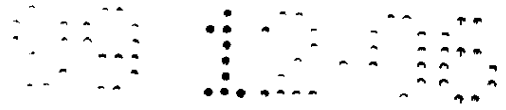
本发明涉及水性涂料组合物及其制备方法，还涉及在底物上涂膜的方法。

在三十年代，天然橡胶胶乳就被用作油基涂料和水基刷墙粉的组分之一。在 C. Falconer Flint, Chapman & Hall Ltd London 1983 的“*The Chemistry and Technology of Rubber Latex*”（《橡胶胶乳的化学和工艺学》）581 至 590 页中广泛详尽地论述了那时流行的这种组合物。尽管在当时的市场上有很多这种涂料，但是现知这种涂料的稳定性、坚固性和粉刷特性有实质上的缺陷。此外，它们形成的涂料膜层由于氧化降解而有严重发黄和脆化的特殊缺陷。另外，这种涂料易剥离，也易受机械撞击而损伤。

因而这些早期的组合物都不能获得持久的商品化应用。

尽管后来发表的 Rubber Age 出版的 R. J. Nobel 的《工业上的乳胶》第二版 689 至 692 页（纽约，1953 年）报告了再次对基于橡胶胶乳的涂料的兴趣，但这是短暂的。由于 40 年代发展的聚丁二烯和丁二烯-苯乙烯体系和随后 50 年代发展的丙烯酸乳胶的优异性能，橡胶胶乳体系被整个遗忘了。总之，在过去四十年，基于天然橡胶的涂料乳胶实际上一直没有引起人们的兴趣。

现在我们发现当使用环氧化的天然橡胶作为涂料组合物的一种组分时，就可获得令人惊奇和意想不到的良好效果。例如，和橡胶胶乳基的涂料相比，这种涂膜对发黄和脆化具有比较强的抗性。此外，这种涂膜更坚韧，更耐机械损伤。和基于最现代的丙烯酸乳胶体系的涂料相比，环氧化天然橡胶体系制成的涂膜与其具有同样的耐机械损伤



性能，对底物表面则具有强得多的粘着能力。所以，和丙烯酸基的涂料体系相反，环氧化天然橡胶体系可在涂料组合物中用作成膜剂而无需再加助粘剂。

USA-3 243 401 涉及环氧当量为 2000 至 200 的环氧共轭二烯聚合物，其实例中阐述的这类环氧化聚合物是合成共聚物。这种乳胶具有很多用途，如作为纸和纤维生产加工中的粘合剂。在使用这些粘合剂时需要用交联剂固化，特别是用脲甲醛衍生物固化。

已经知道了一些环氧化的橡胶衍生物。在 GB-A-2 113 692 中描述了其特别有效的制备方法。实际上它们均被用作原料用来硫化而生产硬橡胶制品如密封垫圈和轮胎等。并没有见到其用作水性涂料组分的报导。

在本文中短语“环氧化天然橡胶”中的术语“橡胶”是指天然橡胶胶乳。

因而按其最广阔的方面来说，本发明提供了包含环氧化天然橡胶胶乳组分的水性涂料组合物。

橡胶环氧化的程度实际至少是可环氧化双键理论最大数的 10%。实际上环氧化的最高水平也通常不会超过 90%。环氧的下限在一些实施例中只有 15% 和 20%。而实施例中环氧化的上限为理论最大值的 60%、70% 和 75%。这里指的环氧化百分数可参见 GB-A-2 113 692 的定义。

环氧化天然橡胶在涂料中所起的作用取决于其在组合物的总粘合剂固体物含量中所占的比例。在较低含量水平如重量的 15% 或稍高（到重量的 20% 或 25%）时，即使环氧天然橡胶具有低的最低成膜温度（MFT），这种树脂也令人奇怪地触感干燥。在较高含量水平如总粘合剂固体物总重的 50% 时，所形成的膜具有很强的粘附能力。所以，环氧化天然橡胶占组合物中总粘合剂固体物总重量的 20% 至 35% 为优选。

按本发明制备的涂料一般作为总成膜物的一个组分和另外的树脂

配合使用。

在本发明中使用的标准成膜树脂一般是使聚合物粒子在水中的稳定分散体。

这一类聚合物的例子有聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯聚合物和共聚物以及聚乙烯酯和共聚物以及苯乙烯和丁二烯共聚物。

聚丙烯酸酯的例子有丙烯酸和甲基丙烯酸的C₁₋₈烷基酯的聚合物。这种丙烯酸酯的例子有丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸己酯、丙烯酸2-乙基己酯和丙烯酸辛酯。

这种甲基丙烯酸酯的例子有甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸己酯。

乙烯酯的例子有C₁₋₂₀的链烷酸乙烯酯，特别是乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和“Vinyl versatate”。Vinyl versatate是一种乙烯酯混合物的商标名，其中链烷酸组分是每个烷基单元平均含10个碳原子的支链酸混合物的衍生产物。

可被用作成膜剂主体的共聚物可以是基于上述的二种或更多种的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或乙烯酯单体的共聚物。

这种共聚物也可以通过其它共聚单体形成，也可以包含其它的共聚单体，如游离羧酸、羟基酯、双官能酯和/或烃类。这类游离酸的例子有丙烯酸、甲基丙烯酸马来酸和富马酸。

羟基酯的例子有C₂₋₆的烷基丙烯酸和甲基丙烯酸的羟基酯，特别是丙烯酸和甲基丙烯酸的2-羟乙酯、丙烯酸和甲基丙烯酸的3-羟基丙酯、丙烯酸3-羟基丙基-2酯和甲基丙烯酸4-羟丁酯。

双官能酯的例子有马来酸和富马酸的C₁₋₈烷基酯，特别是马来酸和富马酸的二甲酯和二乙酯。

烃类的例子有苯乙烯和有可选的取代基的苯乙烯类。

聚合物或共聚物的实际组成将取决于所需该聚合物展现出的具体

物理性质（特别是玻璃化转变温度）。适当的组成情况可通过标准技术方法来获得。

当环氧化天然橡胶在总粘合剂固体物中的含量达到重量的 15% 左右的水平时，就开始起部分成膜剂的作用。环氧化天然橡胶用于成膜的其它用量水平的实例有 20%、25% 和 30%。当其含量水平达到重量的 50% 时，就会开始对膜的性质产生决定性的影响。一旦这种影响产生，环氧化天然橡胶和其它成膜剂之间的硬度差异越大，这种决定的程度就越明显深刻。环氧化天然橡胶的比例可提高到占据组合物的整个成膜组分为止。

环氧化水平影响到环氧化天然橡胶的物理性质特别是其玻璃化转变温度 (T_g)。当衍生物用作成膜剂时要比用作助粘剂时更应仔细考虑衍生物的一种性质，即就是玻璃转变温度。环氧化天然橡胶的 T_g 一般低于 20°C ，优选为低于 0°C 。具有 75% 环氧化度的天然橡胶的 T_g 为 10°C 或以下。环氧化度 65% 的天然橡胶的 T_g 为 -10°C 或以下。

使用环氧化天然橡胶作为成膜剂的一项具体益处是所生产的涂料组合物的 MFT 比较低，经常在 -8°C 以下。MFT 是树脂体系成膜的最低温度。它通过 ASTM 测定方法 2354-91 来测定的。 T_g 值不同而 MFT 不同，其中 T_g 是聚合物基本特性，而 MFT 是涂料或树脂体系的特性。MFT 值受树脂配料和助溶剂的存在与否的影响。

基于环氧化天然橡胶的树脂体系具有一般 MFT 低而又不需使用助溶剂的优点。而且它所成的膜坚硬耐久，对底物有优良的粘附性能。

本发明的组合物可通过标准方法生产，如将乳胶状的环氧化天然橡胶和涂料组合物的其它常用组分通过混合来产。

涂料组合物的常用组分有色素（特别是研磨基料形式）、补充剂、分散剂和成膜剂。

这种涂料组合物通过标准的混合和调和方法来制备。

这种环氧化橡胶胶乳可通过使用或模拟大家熟知的GB-A-2 113 692 实施例中所所述的方法或是Ind. Eng. Chem. Res. 1991, 30, 2573-76 中所述的方法来进行制备。

天然橡胶本身大家均很熟悉，可通过割胶来获得。

本发明的水性涂料组合物可用于在底物上形成保护性的或装饰性的涂膜，例如建筑物的外表面或内表面、工程和建筑构造物、地面、船舶和飞机表面。

这种组合物可用常规的方法来使用，如刷涂、浸涂、喷涂、滚涂和幕涂。所成膜在常温下干燥，形成坚韧耐久、对底物具有优良粘附性同时耐大气老化和脆化的膜。

下面将用实施例来说明本发明的情况。

实施例1：涂料组合物的制备

研磨基料

在分散容器中放入280.8g水、10.4g染料分散剂DISPEX GA 40和0.6g防沫剂DISPELAIR CF 246后，混合5分钟。用十分钟时间往混合物中缓慢加入1137.5g TiO_2 [金红石(RUTILE) TiO_2 TIOXIDE TR92]。然后加入90.8g水并将混合物分散15分钟。最后加入1.6g In-Can防腐剂METACIDE 300和78.3g水，再搅拌混合20分钟。

涂料

将25g的研磨基料和3.2g苯乙烯-丙烯酸分散体ROPAQUE OP-62 LOE进行混合。

配制下述配方的乳胶制剂：

(1) 36.5g ENR(即按GB-A-2-113 692的环氧化天然橡胶) 乳胶(65%环氧化)，0.2g防沫剂DISPELAIR CF 246。

(2) 36.5g ENR乳胶(50%环氧化)，0.2g防沫剂DISPELAIR CF 246。

(3) 36.5g ENR(即带有改性催化剂的按GB-A-2-113 692的环氧化天然橡胶) 乳胶(65%环氧化), 0.2g 防沫剂DISPELAIR CF 246。

(4) 1.4g 水, 21.9g 丙烯酸乳胶,

14.6g 水, 0.2g 防沫剂DISPELAIR CF 246。

胶乳配制物(1), (2), (3), (4) 分别加到各个研磨基料/苯乙烯-丙烯酸分散混合物中形成(A)(B)(C)和(D)号样品。(D)号样品是对照样品, 含有标准的丙烯酸乳胶。

实施例2

本实施例是比较ENR乳胶形成的膜和标准丙烯酸乳胶形成的膜的性质, 同时也演证天然橡胶胶乳的环氧化程度对膜性质的影响。所用的样品列在表1中, 全部按实施例1那样制备, 但是所用的样品是无色膜, 没加颜料(TiO₂)。

表1

样品	MFT°C	发黄 (ΔB) (1个月 70°C, 暗中保存)	在1小时后不剥落	在24小时后 的水斑
A	0	5.1	是	好
B	<-8	10.3	是 不是	好
C	<-8	8.7	是	好
D	-3	0.8	不是	好

表2

样品	在1小时后 不剥落	24小时后 水斑	抗结块性		对颗粒的粘附性(不合格率%)				对气味的蛋壳面 (十聚四氧乙烯) 的吸附力 (不合格率%)	24小时后的热稳定性
			24小时(干时)	48小时(湿时)	擦伤		未擦伤			
					干	湿	干	湿		
A	是	好	不结块 中度受损	不结块 中度受损	0	0	0	0	0	不发粘 无痕迹
B	是	好	稍结块 中度受损	稍结块 中度受损	0	0	0	0	0	不发粘 无痕迹
C	是	好	不结块 受损极微	不结块 受损极微	0	0	0	0	0	不发粘 无痕迹
D	是	好	中等结块 中度受损	中等结块 中度受损	0	50	5	100	100	不发粘 无痕迹

表1和表2的结果表明ENR胶乳形成的膜具有优良的粘附性，在1小时不剥落，具有良好的水斑和抗结块性。此外，膜的加速老化试验结果表明不会发脆或过度发黄，在温度低至-8℃时能有效地形成膜，当该膜在70℃温度下24小时后就变得不具热塑性了。

比较例

准确重复USA-3 243 401的实施例2，但是与所描述不同的是用乙氧酸辛酯代替了乙氧酸棕榈酯，因为前者更易购买，用其制备的环氧化乳胶含环氧乙烷2.24%（报导值为2.03%）。

将按USA-3-243 401制备的乳胶与按本发明制备的环氧化天然橡胶乳胶在相对粘附性方面进行了比较。将按本发明的一种胶乳样品涂在已上了未受损的老化的醇酸树脂膜的木质底物上。取二份按USA-3 243 401中实施例2的乳胶涂在二块同样地上了老化的醇酸树脂膜的木头底物上。其中一块如USA-3 243 401所描述的那样用商品脲甲醛（BEETLE 610）固化，而另外的则不固化。

粘附性测定结果见表3。

表3

对醇酸树脂的粘附性			
	乳胶1	乳胶2	固化的乳胶2
干	0%	30%	0%
湿	0%	80%	0%

其结果按粘附损失率%表示。

乳胶1是按本发明的乳胶。乳胶2是按照USA-3 243 401的乳胶。

乳胶2(不象乳胶1)甚至在24小时后也干不透,而需用脲甲醛固化以形成适宜的涂膜。